

溶劑對結晶型 PVDF 薄膜成型之影響 - 相行為觀點

陳宗欽 林達鎔 鄭廖平
NSC 89-2216-E032-010

Abstract

Phase diagrams of PVDF in both water-TEP and NMP solutions were determined at 25 °C. Based on the later, porous PVDF membranes were prepared by the immersion-precipitation method. The porous structures of the formed membranes were observed in SEM. It was found that, depending upon the preparation conditions, the membranes could assume either asymmetric or symmetric structures.

一、中文摘要

我們製作聚偏二氟乙烯 (PVDF) 在水 - 磷酸三乙酯(TEP)或是(NMP)溶液在常溫 25 °C 中之相圖。並以浸漬-沉澱法來製備多孔型薄膜。薄膜的結構乃以電子顯微鏡加以觀察。結果顯示依製膜條件變化，薄膜可形成非對稱或對稱型結構。

二、簡介

PVDF 高分子的安定性佳、化性穩定，目前常應用在生醫材料方面。PVDF 多孔型薄膜，常以浸漬沉澱法【1-7】來製作，其結構相當豐富，例如，顆粒型，對稱型，非對稱型，海綿型等。我們認為欲瞭解結晶型薄膜之形成原理乃至於研發新型薄膜，相圖的製作與平衡相行為的分析乃是相當重要的，基於此本研究製作 H₂O/TEP/PVDF 與 H₂O/NMP/PVDF 完整相圖，並依其選擇適當製膜液與沉澱槽製作薄膜，以電子顯微鏡觀察膜材結構，以瞭解相行為與薄膜結構之關係。

關於 PVDF 薄膜，Bottino 等人作了相當多的研究【3,4】。他們試驗各種配方並嘗試以各成分間的交互作用來解釋各種薄膜結構的形成原理。然其研究局限於定性關聯式(correlation) 的描述而且忽略了最重要的結晶現象。

三、實驗

1. 實驗材料

高分子：非結晶型 poly(vinylidene fluoride) (amorphous PVDF, Kynar 9301, Elf Ato Chem), 結晶型 PVDF 高分子 (Kynar 2750, Kynar 746, Elf Ato Chem)。
溶劑：磷酸三乙酯 (triethyl phosphate), N-甲基吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidinone)
非溶劑：水(Water), 異丙醇(2-Propanol), 正己烷 (1-Hexane)

2. 實驗測量方法與儀器

a. 薄膜的製備

利用浸漬 沉澱法製備 PVDF 薄膜，將 20% PVDF 加入 80% TEP(或 NMP)中，置於控溫在 60 的旋轉烘箱中，攪拌 12 小時，取出製膜液，將其靜置於室溫下 (25 °C) 3 個小時，以除去製膜液中之氣泡；將適量製膜液均勻塗佈於玻璃板上，然後將其迅

速浸入沉澱槽中，待薄膜完全成型並與玻璃分離，再將薄膜浸漬於純水中一天，置換出薄膜中殘留的溶劑，再浸漬於異丙醇溶液中一天置換出薄膜中的水，最後再浸泡於正己烷中一天以置換出異丙醇，然後於真空烘箱中抽真空，使其完全乾燥。

b. 相圖的製作

1. 平衡相圖製作(熱力學觀點)

相圖的製作中包括了結晶線、液 - 液分相線、樑線的測量等項目，其中液 - 液分相線之測量僅限於非結晶型 PVDF 系統。基於高分子濃度太高時將產生各成分不易完全混合、黏度太高、以及平衡相不易分開等問題，吾人使用下列兩種方法來量測液 - 液分相線【5】：

(1) 霧點法：Water-TEP(或 NMP)-PVDF 三成份混合液加溫至 60~80 °C 以確保完全溶解，然後將各溶液置於 25 °C 一段時間，若溶液仍保持澄清則代表該溶液座落於液 - 液分相線之外部，反之若溶液分為兩層則代表該混合液已經發生液 - 液相分離，換句話說該混合液之濃度落於液 - 液分相線內部。

(2) 溶劑吸收平衡法 (solvent absorption equilibrium)：配製各種濃度組成之 Water-TEP(或 NMP)-PVDF 混合液，然後置於轉軸攪拌機上攪拌一段時間後，將稀薄相和濃稠相分離，然後利用折光儀、氣相層析儀等來分析稀薄相之組成。以真空乾燥的方法量測濃稠相之高分子的重量百分率。

結晶線的量測方法與上述的霧點法相同，高分子可溶解表示該溶液座落於結晶線之下方，如果不溶表示該溶液座落於結晶線之上方。

c. 電子顯微鏡分析薄膜結構(SEM)

觀察截面時，將薄膜先浸於液氮中片刻使薄膜變脆，然後折一小片下來貼於樣品座上，真空鍍金後，再以掃描式電子顯微鏡(LEO FE-SEM 1530)觀察。觀察上、下表面時，直接將薄膜貼於樣品座上，表面真空鍍金，即可進行觀察。

d. 薄膜內 PVDF 結晶之熱分析

利用差分熱卡計(DSC, Netsch DSC 200)使用不同的升溫速度(0.25、1、2、5、10、50 °C/min)來檢測 PVDF 薄膜結晶與再結晶的現象。

四. 結果與討論

1. Water-TEP-PVDF 三成分系統之相行為探討

實驗相平衡數據(PVDF 在水/TEP 溶液中在 25 °C)示於圖一，其中實驗數據以點的方式表示，理論計算數據以線的方式表示。在結晶線之上屬於單相區(在單相區溶液澄清)，在結晶線與液 - 液分相線之間的兩相區僅可發生結晶而不進行液 - 液分相，在液 - 液分相線以下結晶行為與液 - 液分相行為會一起發生，互相競爭。在配製製膜液時，通常必須落在單相區，這樣才能完全溶解。而薄膜的結構也可以從相圖來加以研判，吾人所使用的沉澱槽為純水、50% 與 70% TEP。兩者皆位於液 - 液分相線(binodal)下，屬於結晶行為與液 - 液分相行為皆會發生的區域，當製膜液與沉澱槽接觸，溶劑與非溶劑進行交換，而將製膜

液帶入該分相區，兩種分相行為互相競爭，薄膜之最終結構，則看競爭的程度而言了。70%TEP 沉澱槽接近液-液分相線，製膜液與沉澱槽的濃度差很小，成膜時質傳速度較慢，反之純水沉澱槽位於下方，製膜液與沉澱槽的濃度差異極大，成膜時質傳速度快，導致薄膜結構大不相同。

2. Water-NMP-PVDF 三成分系統之相行為探討

圖二為 PVDF 在水/NMP 溶液中在 25 °C 之實驗向平衡數據，此圖的原理與圖一相同，只是吾人所使用的沉澱槽為純水、70 % NMP 而已。

3. Water/TEP/PVDF 系統薄膜結構之分析

圖三為將 20 % 製膜液浸漬於純水所生成薄膜之 SEM 結構圖。圖三(a)為薄膜上表面(5000 倍)可發現此上表面為一平整且緻密的皮層；圖三(b)為截面結構(5000 倍)，可以觀察出球晶粒子的結構。

當沉澱槽含 50 % TEP 時其薄膜結構示於圖四，圖四(a)為薄膜上表面，可以發現圖四(a) (5000 倍)表面有不規則隆起且又稍具皮層，但並不平整；圖四(b)為截面 (5000 倍)可知其結構為球晶粒子，但又沒有圖三(b)緻密，已變得較稀鬆。

當沉澱槽含 70%TEP 時其薄膜結構示於圖五，圖五(a)為薄膜上表面(5000 倍)可發現為薄膜上表面(5000 倍)可發現其不具皮層，且已有條狀結晶結構產生；圖五(b)為截面，可知薄膜之孔隙極均勻，並不形成大型球狀顆粒，而呈現小型晶粒。三薄膜的上表面差異極大，乃是因為製膜液中溶劑和沉澱槽中非溶劑，相互間質傳交換，在三者速度不同所導致的結果。而三者的截面不完全相同，是因為內部的質傳效果會降低的緣故。

4. Water/NMP/PVDF 系統薄膜結構之分析

圖六為將 20%製膜液浸漬於純水所生成薄膜之 SEM 結構圖。圖六(a)為薄膜上表面，呈現相當平整而且緻密的結構；圖六(b)為截面，可發現為手指型巨孔結構，由文獻及實驗可發現巨孔的生成同常伴隨著皮層的發生，且成膜的時間極快速。

當沉澱槽含 70 % NMP 時其薄膜結構示於圖七，圖七(a)為薄膜上表面，可由圖中觀察到呈現稍具皮層結構，結構與 50%TEP 相似；圖七(b)為截面，可知薄膜之孔隙極均勻，呈現出均勻的多孔型薄膜結構。兩薄膜差異性極大，亦是因為沉澱槽與製膜液之間質傳速率相差甚多，而導致薄膜形成完全不同的結構。

5. 兩系統之差異

兩個三成分系統薄膜結構之所以差異性頗大，是由於兩者相行為的不同，可由以下兩個原因看出端倪來，(1)在 Water/NMP/PVDF 系統中，可發現結晶區與 Water/TEP/PVDF 明顯不同，且結晶線位於較上方，對於兩者相行為有很大的不同。(2)由 tie-line 的斜率來觀察，在 Water/TEP/PVDF 系統中較平緩，在圖一中 tie-line 的左端，取 50%溶劑/50%非溶劑這點，可對造出 tie-line 右端的一點，這點是薄膜具有皮層與非皮層之分野；在 Water/NMP/PVDF 系統則較陡斜，而在皮層與非皮層之分野那點(tie-line 右端)，沿著 tie-line 到左端此點為 75%溶劑/25%非溶劑，這些結果可由 SEM 分析圖得到證明。

6. DSC 判別結晶度之大小

在差分熱卡計實驗中，由圖七可以看出沉澱槽改變 0% TEP (線)、50%TEP(線)與 70%TEP(線)，薄膜熔點有明顯的變化，其中的原因，可能是因為此三薄膜結晶構造或晶片厚度不同所致，此點可由三薄膜一具皮層，一不具皮層，而另一個則介於皮層與非皮層之間的結構約略看出端倪。當升溫速率較慢時(0.25 °C/min ~ 5 °C/min)，薄膜會出現第二熔點，產生再結晶的現象，但升溫速率過高時(20 °C/min ~ 50 °C/min)，會產生過熱的情形，導致熔點發散。

圖八為沉澱槽 0%NMP 與 75%NMP，可看出與另一系統的情況相同，只是這系統兩薄膜，一具有皮層，而另一個則介於皮層與非皮層之間。

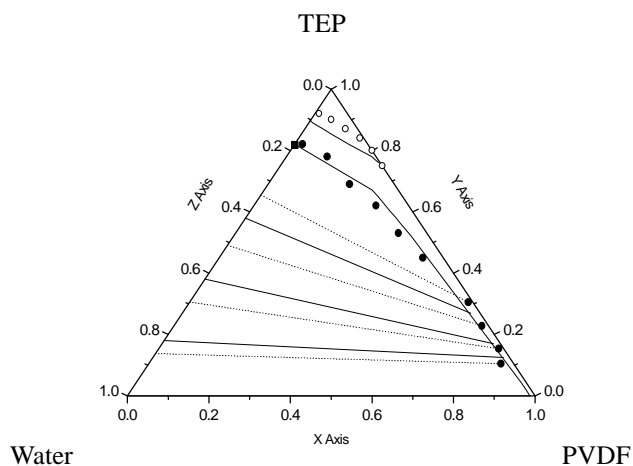
五. 結論

- 藉由改變沉澱槽的濃度(純水、50%TEP 與 70%TEP 沉澱槽或是純水與 75%NMP)，我們可以完全改變薄膜的結構，不同的結構，將有利於隨後的改質與應用。
- 在 Water-TEP-PVDF 與 Water-NMP-PVDF 三成分系統中，相圖可依結晶線與液-液分相線來區分為三個區域(單相區、結晶區、液-液分相區)。在單相區中，屬於穩定的狀態(Stable)，此區域不會發生任何相轉換。在結晶區中，高分子結晶將以成核與成長的方式來進行。在液-液分相區中，液-液分相行為先發生而在高分子濃稠相中也伴隨著結晶相行為發生。
- 在 Water-TEP-PVDF 與 Water-NMP-PVDF 三成分系統中，結晶線與液-液分相線的相對位置及樑線的斜率，將影響薄膜成型時結晶與液-液相分離之競爭態勢。
- 在 DSC 測試中，根據不同的升溫速率，來觀察這幾種不同結構薄膜之結晶與再結晶的現象，明顯看到薄膜呈現多孔型結構且不具皮層， T_m 越高。這幾種薄膜的結晶情況，明顯的不同。

六. 參考文獻

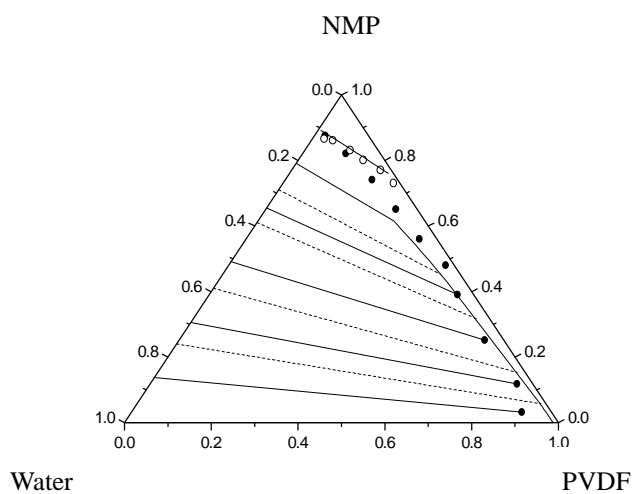
- M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Ch. 3 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991
- R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes," John, Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.
- S. Munari, A. Bottino and G. Capannelli, *J. Membr. Sci.*, **16**, 181 (1983).
- J. A. White and T. A. Hancock, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3157 (1981).
- L. P. Cheng, A. W. Dwan and C. C. Gryte, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1994) .
- L.P.Cheng, A.W.Dwan and C.C.Gryte, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **32** (1994) 1413.
- C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boomand I.M. Wienk, *J. Membrane Sci.*, **73** (1992) 259.

七.附圖



圖一 Water-TEP-PVDF 系統之三相圖

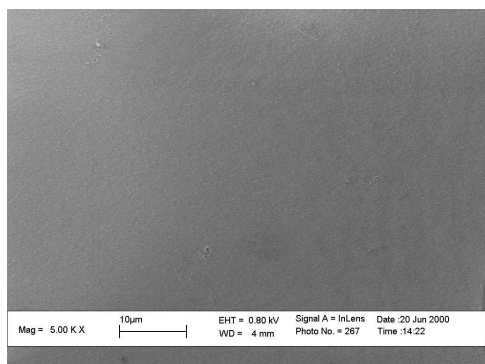
實驗數據：點表示；理論數據：線表示



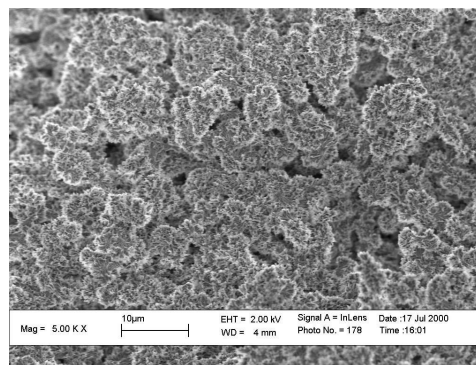
圖二 Water-NMP-PVDF 系統之三相圖

實驗數據：點表示；理論數據：線表示

(a)

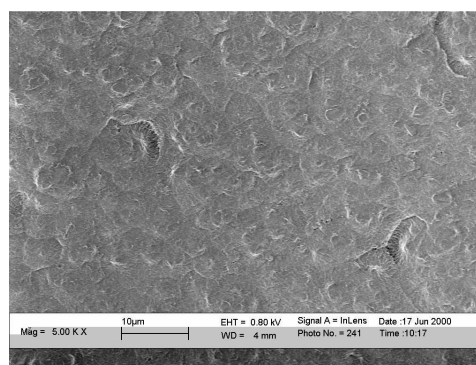


(b)

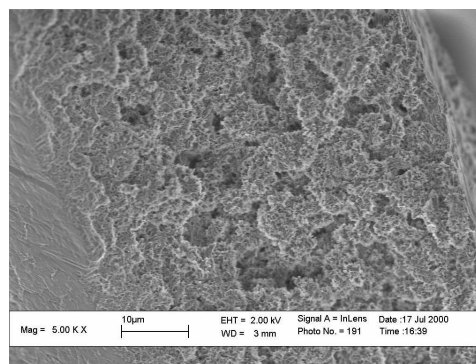


圖三 PVDF 薄膜結構 沉澱槽:純水
上表面(5000 倍)、 (b)截面(5000 倍)

(a)

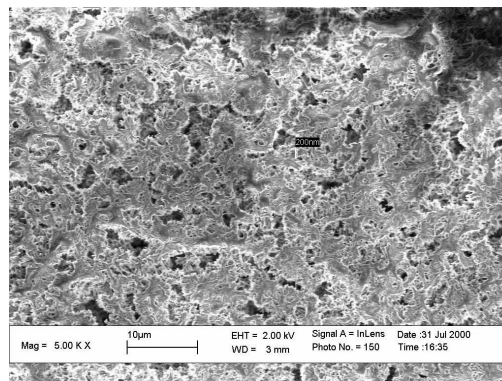


(b)

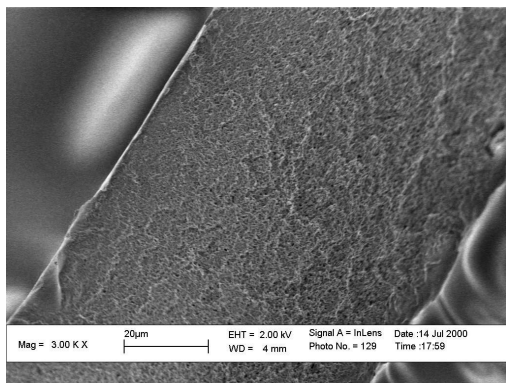


圖四 PVDF 薄膜結構 沉澱槽:50%TEP
(a)上表面(5000 倍)、 (b)截面(5000 倍)

(a)

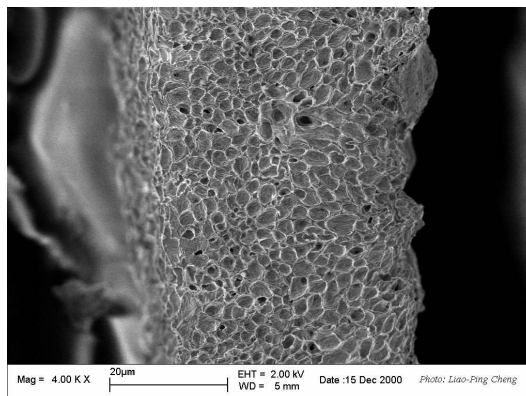


(b)



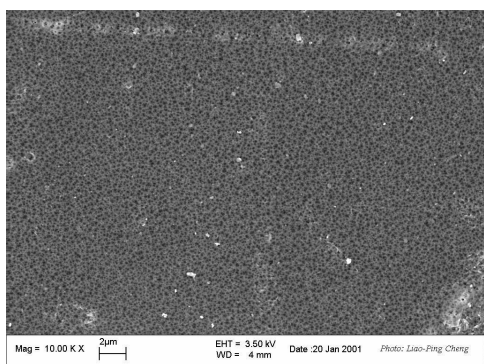
圖五 PVDF 薄膜結構 沉澱槽:70%TEP
(a)上表面(5000 倍)、 (b)截面(5000 倍)

(b)

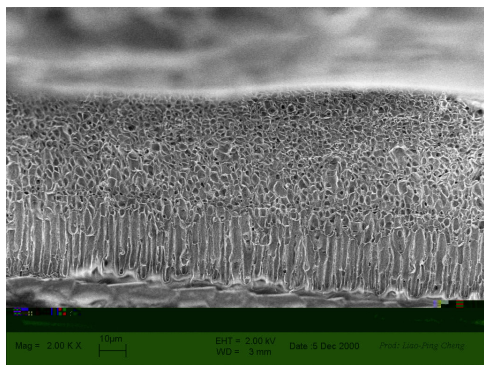


圖七 PVDF 薄膜結構 沉澱槽:70%NMP
(a)上表面(5000 倍)、 (b)截面(4000 倍)

(a)

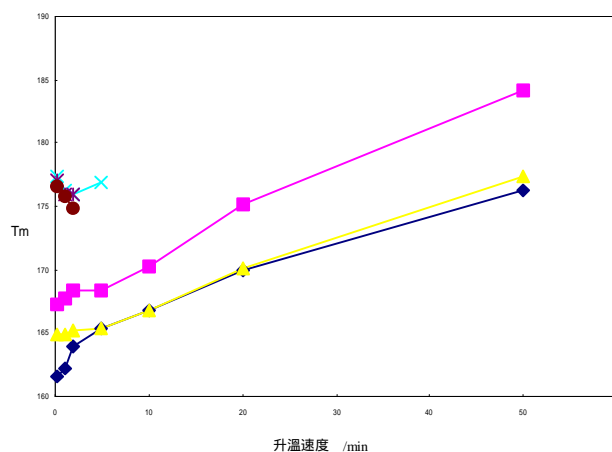
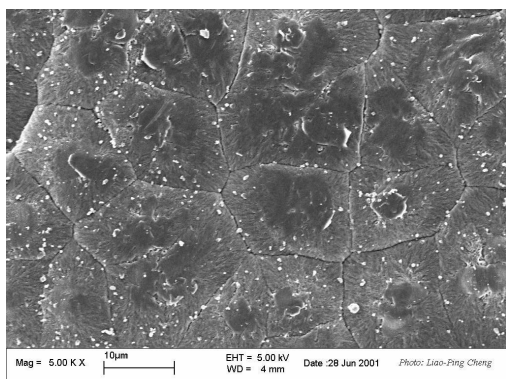


(b)

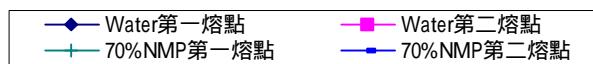
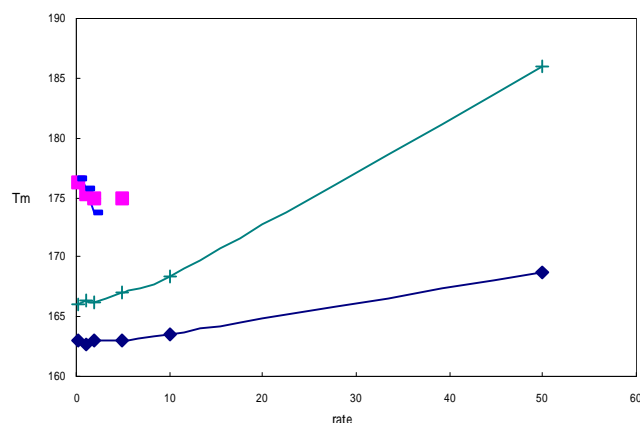


圖六 PVDF 薄膜結構 沉澱槽:純水
(a)上表面(10000 倍)、 (b)截面(2000 倍)

(a)



圖八 不同加熱速率下 PVDF 薄膜之結晶溶點
(Water-TEP-PVDF系統)



圖九 不同加熱速率下 PVDF 薄膜之結晶溶點
(Water-NMP-PVDF系統)

